

Cited Reference 2  
(Abstract)

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **09-012342**(43)Date of publication of application : **14.01.1997**

(51)Int.Cl.

**G03C 25/02****G08J 5/08****D06M 15/333**(21)Application number : **07-184917**(71)Applicant : **NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD**(22)Date of filing : **27.06.1995**(72)Inventor : **OTA HIDEYO  
TAKAGI TOSHIKI  
TAGUCHI ISAO**(54) **GLASS FIBER**

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce GFRUP excellent in transparency and almost free from pinholes even if defoaming time is made shorter than the conventional time when GFRUP having the shape of a flat or corrugated board is produced.

CONSTITUTION: Glass fibers are surface-treated with a bundling agent consisting of a polyvinyl acetate emulsion, a silane coupling agent and a lubricant and having  $\geq 50\%$  solubility to styrene. The polyvinyl acetate emulsion contains 80-90vol.% particles of  $< 1 \mu\text{m}$  particle diameter and 10-20vol.% particles of  $2.5-100 \mu\text{m}$  particle diameter.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-12342

(43)公開日 平成9年(1997)1月14日

| (51)Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI             | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|----------------|--------|
| C 0 3 C 25/02            |      |        | C 0 3 C 25/02  | N      |
| C 0 8 J 5/08             | CFE  |        | C 0 8 J 5/08   | CFE    |
| D 0 6 M 15/333           |      |        | D 0 6 M 15/333 |        |

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平7-184917

(22)出願日 平成7年(1995)6月27日

(71)出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72)発明者 太田 秀世

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
気硝子株式会社内

(72)発明者 高木 俊明

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
気硝子株式会社内

(72)発明者 田口 功

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
気硝子株式会社内

(54)【発明の名称】 ガラス繊維

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、平板や波板の形状を有するGFRUPを作製する場合、従来より脱泡時間を短縮しても、透明性に優れ、しかもピンホール欠陥の少ないGFRUPを作製することを可能とするガラス繊維を提供することである。

【構成】 本発明のガラス繊維は、ポリ酢酸ビニルエマルジョン、シランカップリング剤および潤滑剤からなり、スチレン溶解性が50%以上の集束剤で表面処理されたガラス繊維において、該ポリ酢酸ビニルエマルジョンが、粒径1 $\mu$ m未満の粒子を80~90体積%と、粒径2.5~100 $\mu$ mの粒子を10~20体積%含むことを特徴とする。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 ポリ酢酸ビニルエマルジョン、シランカップリング剤および潤滑剤からなり、スチレン溶解性が50%以上の集束剤で表面処理されたガラス繊維において、該ポリ酢酸ビニルエマルジョンが、粒径1 $\mu$ m未満の粒子を80~90体積%と、粒径2.5~100 $\mu$ mの粒子を10~20体積%含むことを特徴とするガラス繊維。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、ガラス繊維に関し、より具体的には、ガラス繊維強化不飽和ポリエステル樹脂硬化物（以下、GFRUPという）の補強基材として使用されるガラス繊維に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】従来よりGFRUPの補強基材に用いられるガラス繊維としては、主にポリ酢酸ビニルエマルジョン、シランカップリング剤および潤滑剤からなる集束剤で表面処理されたものが使用されている。

【0003】この集束剤に含まれるポリ酢酸ビニルエマルジョンは、ポリ酢酸ビニルの微粒子が、乳化剤によって水中に懸濁されてなるものであり、不飽和ポリエステル樹脂との馴染みが良く、ガラス繊維（ガラスフィラメント）の多数本を集束した後の結束性を高める作用を有している。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】ところでGFRUPは、各種の用途に使用されているが、特に平板や波板等の高い外観品位が要求される成形体には、透明性に優れ、ピンホール欠陥のないことが要求される。

【0005】GFRUPの透明性やピンホールの発生率は、ガラス繊維の集束剤のスチレン溶解性に左右されやすく、集束剤のスチレン溶解性が高くなるほど、GFRUPの透明性は向上するが、逆にピンホールが発生しやすくなる。この理由は、ピンホールの主な発生原因は、樹脂がガラスストランドに含浸される時に、予めガラスストランドに含まれていた空気が、ガラスストランドの表面に留まることによるが、ガラス繊維に塗布されている集束剤のスチレン溶解性が高いほど、樹脂中に含まれるスチレンモノマーが集束剤を溶解する時、ガラス繊維近傍のスチレンモノマーの粘度が高くなりやすく、その結果、空気がガラスストランドから離れにくくなるためであろうと推察される。

【0006】そのため平板や波板の形状を有するGFRUPを作製する場合、通常、ガラス繊維の集束剤としてスチレン溶解性の高いものを使用し、成形工程において十分な脱泡時間を採ることによって、ピンホール欠陥の発生を抑えているが、このような製造方法では、ラインスピードを速くして、生産性を向上させることが困難であった。

【0007】本発明の目的は、平板や波板の形状を有するGFRUPを作製する場合、従来より脱泡時間を短縮しても、透明性に優れ、しかもピンホール欠陥の少ないGFRUPを作製することを可能とするガラス繊維を提供することである。

**【0008】**

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成すべく、種々の実験を繰り返した結果、従来よりポリ酢酸ビニルエマルジョンとしては、粒径が1 $\mu$ m未満の粒子を含むものが使用されているが、これに対し、粒径のより大きなポリ酢酸ビニル粒子を一定量添加すると、ピンホール欠陥が少なくなることを見だし、本発明を提案するに至った。

【0009】すなわち本発明のガラス繊維は、ポリ酢酸ビニルエマルジョン、シランカップリング剤および潤滑剤からなり、スチレン溶解性が50%以上の集束剤で表面処理されたガラス繊維において、該ポリ酢酸ビニルエマルジョンが、粒径1 $\mu$ m未満の粒子を80~90体積%と、粒径2.5~100 $\mu$ mの粒子を10~20体積%含むことを特徴とする。

**【0010】**

【作用】本発明において、ポリ酢酸ビニルエマルジョンの粒径1 $\mu$ m未満の粒子を80~90体積%と、粒径2.5~100 $\mu$ mの粒子を10~20体積%含有させる理由は、粒径1 $\mu$ m未満の粒子の含有割合が80体積%より少なくなったり、粒径2.5~100 $\mu$ mの粒子の含有割合が20体積%より多くなると、GFRUPの透明性が損なわれ、白化しやすくなり、また粒径1 $\mu$ m未満の粒子の含有割合が90体積%より多くなったり、粒径2.5~100 $\mu$ mの粒子の含有割合が10体積%より少なくなると、ピンホール欠陥が発生しやすくなるからである。

【0011】粒径2.5~100 $\mu$ mの粒子を10体積%以上含有させると、ピンホール欠陥が発生し難くなる理由は、次のように推察される。

【0012】一般にポリ酢酸ビニルエマルジョン、シランカップリング剤及び潤滑剤を含有する集束剤を使用して、ガラス繊維表面に被膜を形成する際、ポリ酢酸ビニルエマルジョンの各粒子の間に、シランカップリング剤や潤滑剤が介在することになるため、その被膜は不連続な構造となりやすい。このような不連続な構造は、ポリ酢酸ビニルエマルジョンの粒子が小さくなるほど多くなる。被膜の構造が不連続になると、不飽和ポリエステル樹脂との濡れ性が低下し、脱泡性が悪くなり、ピンホールが発生しやすくなる。しかしながら本発明で使用する集束剤は、粒径2.5~100 $\mu$ mのポリ酢酸ビニルエマルジョンの粒子を10体積%以上含有するため、連続した構造を有する部分が多くなり、ピンホールの発生が減少する。

【0013】また本発明において使用するポリ酢酸ビニ

ルエマルジョンとしては、所期の特性を損なわない限り、上記した粒径から外れた粒径（1 $\mu$ m以上、2.5 $\mu$ m未満）を有する粒子を10体積%まで含有させても差し支えない。

【0014】本発明で使用するシランカップリング剤や潤滑剤の種類は、特に限定されるものではないが、例えばシランカップリング剤としては、アクリルシラン系やビニルシラン系のカップリング剤などが適しており、また潤滑剤としては、例えばポリアルキルポリアミンアルキルアマイド誘導体や四級アンモニウム塩などのガラス繊維用として公知のものが適している。

【0015】また本発明においては、集束剤のスチレン溶解性が50%未満になると、GFRUPの透明性が低下するため好ましくない。

【0016】

【実施例】以下、本発明のガラス繊維を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0017】（実施例）まず粒径1 $\mu$ m未満の粒子85体積%と、粒径2.5～100 $\mu$ mの粒子15体積%からなるポリ酢酸ビニルエマルジョンが固形分換算で6重量%、アクリルシランカップリング剤が0.3重量%、潤滑剤である第4級アンモニウム塩が0.5重量%、イオン交換水が93.2重量%となるように調合された集束剤を準備した。

【0018】次いで溶融ガラスを白金ブッシングの底面に設けられた多数のノズルから引き出すことによって、直径10 $\mu$ mのガラス繊維を作製し、各ガラス繊維の表面に上記の集束剤をアプリケーションナーを用いて塗布した後、400本集束することによってガラスストランドを作製し、巻き取った。

【0019】その後、こうして作製したガラスストランドを乾燥させてから、所定数引き揃え、巻き戻すことによって、ストランド番手が2310テックス、強熱減量が0.8重量%のガラスロービングを得た。このガラスロービングのスチレン溶解性を測定したところ、60%であった。

【0020】次にビニールシート上に、150×150×2mmの寸法を有する枠型を配置し、この枠型内のビニールシート上に、硬化剤（メチルエチルケトンパーオキサイド1.5%溶液0.7g）および硬化促進剤（ナフテン酸コバルト0.5%溶液0.2g）を含む不飽和ポリエステル樹脂45gを塗布した後、上記のガラスロービングを1インチの長さに切断してガラスチョップドストランドを作製し、このガラスチョップドストランド20gを上記の不飽和ポリエステル樹脂の上に散布した。次いでガラスチョップドストランドの上からビニールシートをローラーで押しつけることによって脱泡すると共に、不飽和ポリエステル樹脂をガラスチョップド

ストランドに含浸させた。その後、直ちにこれを120℃で10分間加熱し、不飽和ポリエステル樹脂を硬化させることによって試料を得た。

【0021】こうして得られた試料の外観を目視で観察したところ、白化することなく、透明性に優れており、しかもピンホール欠陥もほとんど認められなかった。

【0022】（比較例1）ポリ酢酸ビニルエマルジョンとして、全て粒径1 $\mu$ m未満の粒子からなるものを使用した以外は、実施例と同じ条件で、ストランド番手が2310テックス、強熱減量が0.8%、スチレン溶解性が60%のガラスロービングを作製した。

【0023】さらにこのガラスロービングを使用して、実施例と同じ条件で試料を得た。この試料の外観を目視で観察したところ、透明性に優れていたが、ピンホール欠陥が200個以上認められた。

【0024】（比較例2）ポリ酢酸ビニルエマルジョンとして、粒径1 $\mu$ m未満の粒子75体積%と、粒径2.5～100 $\mu$ mの粒子25体積%からなるポリ酢酸ビニルエマルジョンを使用した以外は、実施例と同じ条件で、ストランド番手が2310テックス、強熱減量が0.8%、スチレン溶解性が60%のガラスロービングを作製した。

【0025】さらにこのガラスロービングを使用して、実施例と同じ条件で試料を得た。この試料の外観を目視で観察したところ、白化が認められ、透明性に劣っていた。

【0026】尚、上記したポリ酢酸ビニルエマルジョンの粒子径は、株式会社堀場製作所製レーザー回折散乱式粒度分布測定装置LA-910によって測定したものである。またスチレン溶解性は、ガラスロービングを20g採り、その10gの強熱減量をJIS R3420に基づいて測定し、その測定値をA%とし、残りの10gをビーカーに入れた後、スチレンモノマー200ccを注ぎ、30分間放置した後、スチレンモノマーをしぼり、さらに乾燥させた後、JIS R3420に基づいて強熱減量を測定し、その測定値をB%とし、

【0027】

【化1】

$$\frac{A - B}{A} \times 100\%$$

【0028】の式によって算出したものである。

【0029】

【発明の効果】以上のように本発明のガラス繊維によると、平板や波板の形状を有するGFRUPを作製する場合、従来より脱泡時間を短縮しても、透明性に優れ、しかもピンホール欠陥の少ないGFRUPを作製することが可能となる。